

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-209909

(43)Date of publication of application : 11.08.1995

(51)Int.CI. G03G 9/087
G03G 9/08

(21)Application number : 06-005324

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 21.01.1994

(72)Inventor : MIKURIYA YOSHIHIRO

SUKENO MIKIHIKO

NISHIHARA YOSHIKAZU

FUKAO HIROSHI

FUKUDA HIROYUKI

(54) ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner high in resistance to offset and smearing by incorporating a styrene-acrylic copolymer resin, a colorant, and a specified offset preventive agent.

CONSTITUTION: This toner comprises at least the styrene-acrylic copolymer resin as a binder resin, the colorant, and the offset preventive agent having a melt viscosity of 0.5-10cPs at 140° C and a penetration of ≤3.0dmm, and as this agent, polyolefin wax, such as polyethylene or polypropylene waxes, alone or a combination of ≥2 kinds, can be used, optionally together with any of the conventional offset preventive agents.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-209909

(43) 公開日 平成7年(1995)8月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 G 9/087
9/08

G 03 G 9/08 325
365

審査請求 未請求 請求項の数 1 O.L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-5324

(22) 出願日 平成6年(1994)1月21日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル

(72) 発明者 御厨 義博

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72) 発明者 助野 幹彦

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72) 発明者 西原 良和

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、耐オフセット性および耐スミヤ性に優れたトナーを提供することを目的とするものである。

【構成】 本発明は、ステレンーアクリル系共重合体樹脂、着色剤および140°Cにおける溶融粘度が0.5CPS以上10CPS未満であり且つ針入度が3.0dm以下であるオフセット防止剤を含有することを特徴とする静電潜像現像用トナーに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 斯チレンーアクリル系共重合体樹脂、着色剤および140°Cにおける溶融粘度が0.5CPS以上10CPS未満であり且つ針入度が3.0dmm以下であるオフセット防止剤を含有することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、像担持体上に形成された静電潜像を現像するための静電潜像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 複写機、プリンタ等の画像形成装置においては、感光体、静電記録体等の像担持体表面に静電潜像を形成し、この潜像をトナーで現像しトナー像を形成する。このトナー像は像担持体から紙等の転写材に転写された後、定着装置で定着されて画像が形成される。このような定着装置として熱ロール定着方式あるいはフィルムを介して加熱体により熱エネルギーを付与する定着方式等の加熱式の定着装置が知られている。

【0003】 このような加熱式定着装置に使用されるトナーには、例えば熱ロール定着方式の場合、定着の際にトナーが熱溶融状態で定着ロールと接触するためトナーの一部が定着ロールに一部転移し、それが次の転写材に再転移してしまうオフセット現象が問題となる。オフセット現象の問題を解消する技術としては、例えば、特開昭49-65232号公報に記載されているように、トナーのバインダー樹脂とともに低分子量ポリエチレンや低分子量ポリプロピレン等をオフセット防止剤として使用する技術が知られている。また、特開昭56-27156号公報には、140°Cにおける溶融粘度が10~10°CPSのエチレン系オレフィン重合体をオフセット防止剤として使用する技術が記載されている。このような技術によればオフセット現象を解消することが可能となる。

【0004】 しかしながら、上述した公報に記載されたオフセット防止剤を含有するトナーを使用して得られた画像を有する紙を重ねて擦ると、紙の裏面を汚してしまうという問題（スミヤ）が生じてしまう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した問題を解消することを目的とするものであり、耐オフセット性に優れないとともに、耐スミヤ性に優れた静電潜像現像用トナーを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、スチレンーアクリル系共重合体樹脂、着色剤および140°Cにおける溶融粘度が0.5CPS以上10CPS未満であり且つ針入度が3.0dmm以下であるオフセット防止剤を含

有する静電潜像現像用トナーに関する。

【0007】 本発明者等は、上述した耐スミヤ性の向上したトナーについて鋭意研究を行ったところ、この問題がトナーに使用されているオフセット防止剤に起因して生じることを見出した。通常トナーに使用されているオフセット防止剤は、その溶融粘度が10~10°CPSで針入度が1~7程度のものであるため、粘度が高く定着時にオフセット防止剤のしみだし時期が遅くなり、トナー表面層へのオフセット防止剤の薄膜化にムラができるスミヤの問題が生じるものと考えられる。

【0008】 そして、使用するオフセット防止剤として低粘度で且つ高硬度であるエチレン系オレフィン重合体を使用することにより耐スミヤ性を向上させることができることを見出し本発明に至ったものである。

【0009】 本発明のトナーは、バインダー樹脂としてスチレンーアクリル系共重合体樹脂を使用する。

【0010】 スチレンーアクリル系共重合体樹脂を得るために使用可能なモノマーとしては、例えはスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ードデシルスチレン、p-フェニルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレン類およびその誘導体、エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等のハログン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルナフタリン、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸、メタクリル酸等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の（メタ）アクリル酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール等のN-ビニル化合物等を用いることができる。

【0011】 そして、上記バインダー樹脂においては、

数平均分子量Mnが1000≤Mn≤10000、好ましくは2000≤Mn≤7000であり、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとが20≤Mw/Mn≤70であるものを使用することが定着性の観点から望ましい。

【0012】本発明のトナーに使用するオフセット防止剤としては、140°Cにおける溶融粘度が0.5CPS以上10CPS未満、好ましくは3.0CPS以上9.0CPS以下であり且つ針入度が3.0dmm以下、好ましくは0.1~2.0dmmのものを使用する。上記溶融粘度が0.5CPS未満であると、粘性が低くなりオフセット防止剤が低温で溶けやすくなるためトナーの流動性や耐熱性の低下が生じ易くなる。また、10CPS以上であると粘度が高くなるため定着時のオフセット防止剤のしみ出しが悪くなりトナー表面にオフセット防止剤の均一な膜を形成することが困難になるので耐スミヤ性が低下してしまう。また、針入度が3.0dmmより大きいとオフセット防止剤が柔らかいため定着後のトナー表面に存在するオフセット防止剤が紙の擦れに対して弱く剥がれやすくなるという問題が生じる。

【0013】上記オフセット防止剤としては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のエチレン系ポリオレフィン重合体ワックスを単独、あるいは2種以上の混合して使用することができる。

【0014】上記オフセット防止剤はトナーのバインダー樹脂100重量部に対して0.5~1.0重量部、好ましくは1~2.5重量部の範囲で添加することが、耐オフセット性および耐スミヤ性の観点から好ましい。

【0015】また、上記本発明に係るオフセット防止剤と通常使用されているオフセット防止剤とを併用してもよい。このようなオフセット防止剤としては、上述したエチレン系ポリオレフィン重合体ワックスで溶融粘度が10~10°CPSのもの、高級脂肪酸ワックス、高級脂肪酸エステルワックス、サゾールワックス、キャンデリラワックス、カルナウバワックス等が使用可能である。その使用量は本発明に係るオフセット防止剤と合わせた量が、トナーのバインダー樹脂100重量部に対して1.0~1.0重量部、好ましくは1.0~4.0重量部の範囲になるように使用することが好ましく、このようにオフセット防止剤を併用することにより高温オフセット域の向上という効果を得ることができる。

【0016】本発明に係るトナーには、必要に応じて荷電制御剤、磁性粉等を添加するようにしてもよい。

【0017】例えば、正の荷電制御剤としては、アジン化合物ニグロシンベースEX、ボントロンN-01、02、04、05、07、09、10、13（オリエント化学工業社製）、オイルブラック（中央合成化学社製）、第4級アンモニウム塩P-51、ポリアミン化合物P-52、スーダンチーフシュバルツBB（ソルベン*

（トナーA製造例）

*トブラック3：C.I.No.26150）、フェットシュバルツHBN（C.I.No.26150）、ブリリアントスピリッツシュバルツTN（ファルベンファブリケン・バイヤ社製）、さらに、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、イミダゾール系化合物等が使用できる。

【0018】負の荷電制御剤としては、例えば、クロム錯塩型アゾ染料S-32、33、34、35、37、38、40（オリエント化学工業社製）、アイゼンスピロンブラックTRH、BHH（保土谷化学社製）、カヤセットブラックT-22、004（日本化薬社製）、銅フタロシアニン系染料S-39（オリエント化学工業社製）、クロム錯塩E-81、82（オリエント化学工業社製）、亜鉛錯塩E-84（オリエント化学工業社製）、アルミニウム錯塩E-86（オリエント化学工業社製）、カリックスアレン系化合物等が使用できる。

【0019】磁性粉としては、例えば、コバルト、鉄、ニッケル等の強磁性を示す金属、コバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム、鉛、マグネシウム、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンクステン、バナジウム等の金属の合金、及びこれら金属の混合物並びに酸化物、焼成体（フェライト）等の公知の磁性体の微粒子が使用可能である。

【0020】さらに、本発明に係るトナーは、その表面に流動化剤を添加処理してもよい。流動化剤の添加処理は、トナーと流動化剤とを機械的に混合処理することにより行うことができる。流動化剤としては、シリカ微粒子、二酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子、フッ化マグネシウム微粒子、炭化ケイ素微粒子、炭化ホウ素微粒子、炭化チタン微粒子、炭化ジルコニア微粒子、窒化ホウ素微粒子、窒化チタン微粒子、窒化ジルコニア微粒子、マグネタイト微粒子、二硫化モリブデン微粒子、ステアリン酸アルミニウム微粒子、ステアリン酸マグネシウム微粒子、ステアリン酸亜鉛微粒子、フッ素系樹脂微粒子、アクリル系樹脂微粒子等を単独あるいは2種以上組み合わせて使用できる。流動化剤の添加量は、トナーに対して0.05~2重量%、好ましくは0.1~1重量%である。このような添加量で使用することにより、現像剤の環境安定性を損なうことなく流動性を向上させることができる。また、流動化剤としては環境安定性向上の観点から疎水化処理されているものを使用することが好ましく、疎水化処理剤としてはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコンオイル等が使用できる。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するがこれに限定されるものではない。

【0022】

四

- ・ G P C クロマトグラムにおいて分子量 5 0 0 0 にピークを有するスチレニアクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸共重合体（モノマー重量比 7 : 1, 4 : 1, 4 : 0, 2) 3 5 重量部
 - ・ G P C クロマトグラムにおいて分子量 2 0 0 0 0 0 にピークを有するスチレニアクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸共重合体（モノマー重量比 6 : 1, 9 : 1, 9 : 0, 2) 6 5 重量部
 - ・ 正荷電制御剤（ニグロシン染料）
(ニグロシンベース EX : オリエント化学工業社製) 5 重量部
 - ・ オフセット防止剤（低分子量ポリエチレン）
(140℃における溶融粘度: 8.5 C P S、針入度: 0.4 d mm) 3 重量部
 - ・ 着色剤（モーガル L : キャボット社製) 7 重量部

以上の材料をヘンシェルミキサーで充分混合し、二軸押出混練機で溶融混練後、冷却しその後、粗粉碎しジェット粉碎機で微粉碎した後、分級して平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。

【0023】このトナー粒子100重量部に疎水性シリカ微粉末（R974：日本エアロジル社製）0.2重量部を加えて混合し、トナーAを得た。

【0024】(トナーB製造例) トナーAの製造例において、オフセット防止剤として低分子量ポリプロピレン(140°Cにおける溶融粘度: 2500 CPS、針入度: 2.7 dmm) 5重量部を使用する以外は同様にしてトナーBを得た。

【0025】(トナーC製造例) トナーAの製造例において、オフセット防止剤として低分子量ポリプロピレン(140°Cにおける溶融粘度: 5.0 CPS、針入度: 8.0 dmm) 3.5重量部を使用する以外は同様にしてトナーCを得た。

【0026】(トナーD製造例) トナーAの製造例において、オフセット防止剤として低分子量ポリエチレン(140°Cにおける溶融粘度: 7.0 CPS、針入度:

(キャリア製造例)

ポリエステル樹脂

(M_n : 5 000, M_w : 115 000, T_g : 67°C, T_m : 123°C)

フェライト微粒子

(MFP-2, TDK社製)

分散剤 ヨロイダルシリカ

(アモロジル#200 目

ミネラルで十分混和した後、二軸について

上記材料をベンジルハイドリド中分離した後、二酸化炭素で十分混じた後、二酸化炭素を吹き出し、粗粉碎した後、シートミルで微粉碎し、さらに、風力分級機を用いて分級して平均粒径 $6.0 \mu\text{m}$ 、電気抵抗値 $5.8 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ のキャリアを得た。

【0030】実施例および比較例

上記トナー製造例で得られたトナーA～Gとキャリア製造例で得られたキャリアとを重量比で1:20になるよう表1の如く組合せて実施例および比較例の現像剤を得た。

【0031】得られた現像剤を複写機EP9765(ミノルタカメラ社製)を用いて画出しを行い、下記の項目

- トナーアル部、重量部 (モノマー) 重量部
 子量 200000 にピークを有するスチレ
 ブチルーメタクリル酸共重合体 (モノマー
 65 重量部

ト化学工業社製)
 エチレン) 5 重量部
 3 重量部
 5 C P S、針入度：0.4 d mm)
 社製) 7 重量部
 * 1. 1 d mm) 4 重量部を使用する以外は同様にしてト
 ナー Dを得た。
 【0027】(トナー E 製造例) トナー A の製造例にお
 いて、オフセット防止剤として低分子量ポリエチレン
 (140°Cにおける溶融粘度：2.9 C P S、針入度：
 1.9 d mm) 3.5 重量部を使用する以外は同様にして
 トナー Eを得た。
 【0028】(トナー F 製造例) トナー A の製造例にお
 いて、オフセット防止剤として低分子量ポリエチレン
 (140°Cにおける溶融粘度：5.5 C P S、針入度：
 2.8 d mm) 4 重量部を使用する以外は同様にしてト
 ナー Fを得た。
 【0029】(トナー G 製造例) トナー A の製造例にお
 いて、オフセット防止剤として低分子量ポリエチレン
 (140°Cにおける溶融粘度：8.5 C P S、針入度：
 0.4 d mm) 2.5 重量部及び低分子量ポリプロピレ
 ン (140°Cにおける溶融粘度：2500 C P S、針入
 度：2.7 d mm) 1 重量部を使用する以外は同様にし
 てトナー Gを得た。

について評価し結果を表1に示した。なお、白オフセット及び耐スミヤ性については初期評価を行い、カブリ及びトナー補給性については10000枚耐刷後に評価を行った。

【0032】(白オフセット) 白オフセットについて
は、OHP専用シートを用いて画出しを行い、シート部
の汚れを目視で観察することにより判定した。シート全
く透明な状態のままであったものを◎、若干オフセット
は生じているものの実用上問題のないものを○、実用上
問題のあるものを×として評価した。

【0033】(耐スミヤ性) 耐スミヤ性については、ス
ミヤ評価試験機(MRT-1型:ミノルタカメラ社製)

を用いて、画像形成されて積層された2枚の紙と紙とをすり合わせた際に紙の裏面に残存したトナーを目視で判定した。紙の裏面へのトナーの残存がなく耐スミヤ性に非常に優れているものを◎、若干スミヤは生じているものの実用上問題のないものを○、スミヤが生じており実用上問題のあるものを×として評価した。

【0034】(カブリ) 画像上のカブリについては、画像の白地部のトナーカブリを目視で判定した。カブリがなく非常に優れているものを◎、カブリは生じるもの実用上問題のないものを○、カブリが多く実用上問題のあるものを×として評価した。

10 【表1】

*

*【0035】(トナー補給性) トナー補給性については、トナーの粉体特性の状態をパウダーテスター(ホソカワミクロン社製)を用いて測定し、ゆるみ見掛け比重が0.400～0.420、安息角が35°以下のものを◎、ゆるみ見掛け比重が0.380～0.400、安息角が35～40°のものを○、ゆるみ見掛け比重が0.380以下、安息角が40°以上のものを×として評価した。

【0036】

	トナー	白オフセット	耐スミヤ	カブリ	トナー補給性
実施例1	A	◎	○	◎	◎
比較例1	B	×	×	○	○
比較例2	C	○	×	◎	○
実施例2	D	◎	◎	◎	○
実施例3	E	◎	○	○	◎
実施例4	F	◎	◎	◎	○
実施例5	G	◎	○	○	○

【0037】

【発明の効果】本願発明によれば、耐オフセット性およ

※び耐スミヤ性に優れたトナーを提供することができる。

【0038】

フロントページの続き

(72)発明者 深尾 博

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 福田 洋幸

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタカメラ株式会社内